

Docket No.: 50195-387

**PATENT**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Application of	:	Customer Number: 20277
	:	
<b>Tatsuhiro FUKUZAWA, et al.</b>	:	Confirmation Number:
	:	
Serial No.:	:	Group Art Unit:
	:	
Filed: September 10, 2003	:	Examiner:
	:	
For: POLYMER BATTERY AND RELATED METHOD	:	

**CLAIM OF PRIORITY AND  
TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT**

Mail Stop CPD  
Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

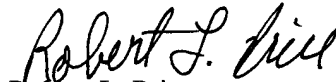
In accordance with the provisions of 35 U.S.C. 119, Applicants hereby claim the priority of:

**Japanese Patent Application No. P 2002-316039, filed October 30, 2002**

cited in the Declaration of the present application. A certified copy is submitted herewith.

Respectfully submitted,

MCDERMOTT, WILL & EMERY



Robert L. Price

Registration No. 22,685

600 13<sup>th</sup> Street, N.W.  
Washington, DC 20005-3096  
(202) 756-8000 RLP:mcw  
Facsimile: (202) 756-8087  
**Date: September 10, 2003**

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

50175-507  
FUKUZAWA et al.  
September 10, '03

*McDermott, Will & Emery*

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年10月30日

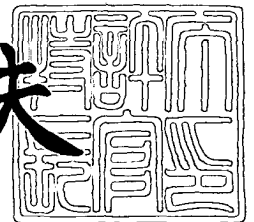
出願番号  
Application Number: 特願2002-316039  
[ST. 10/C]: [JP 2002-316039]

出願人  
Applicant(s): 日産自動車株式会社

2003年 8月 6日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3062877

【書類名】 特許願

【整理番号】 NM02-01271

【提出日】 平成14年10月30日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 H01M 10/00

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会  
社内

    【氏名】 福沢 達弘

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会  
社内

    【氏名】 根本 好一

【特許出願人】

    【識別番号】 000003997

    【氏名又は名称】 日産自動車株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100072349

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 八田 幹雄

    【電話番号】 03-3230-4766

【選任した代理人】

    【識別番号】 100102912

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 野上 敦

【選任した代理人】

    【識別番号】 100110995

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 奈良 泰男

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100111464

【弁理士】

【氏名又は名称】 齋藤 悦子

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100114649

【弁理士】

【氏名又は名称】 宇谷 勝幸

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001719

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリマー電池、組電池および車両

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極活物質層と負極活物質層とが高分子電解質層を挟んで構成されるポリマー電池において、

前記高分子電解質層中に正極活物質層と負極活物質層とを一定の間隔に隔てる骨格材が含まれてなるポリマー電池。

【請求項 2】 前記骨格材は、樹脂繊維、または、樹脂繊維を加工してできる多孔性シートを用いてなる請求項 1 に記載のポリマー電池。

【請求項 3】 前記骨格材は、表面を樹脂で被覆した金属線、または、該金属線を加工してできる多孔性シートを用いてなる請求項 1 に記載のポリマー電池。

【請求項 4】 前記多孔性シートには、 $1\text{ mm}^2$ 以上の大きさの開口部が設けられている請求項 2 または請求項 3 に記載のポリマー電池。

【請求項 5】 前記骨格材は、細線状のセラミックス、または、球状のセラミックスを用いてなる請求項 1 に記載のポリマー電池。

【請求項 6】 前記骨格材は、樹脂の小球、または表面を樹脂で被覆した金属の小球を用いてなる請求項 1 に記載のポリマー電池。

【請求項 7】 集電体の一方の面に前記正極活物質層が形成され、他方の面に負極活物質層が形成されてなるバイポーラ電極を含み、

前記バイポーラ電極が前記高分子電解質層を挟んで複数直列に積層してなる請求項 1 ～請求項 6 のいずれか一項に記載のポリマー電池。

【請求項 8】 前記正極活物質層には、リチウムと遷移金属との複合酸化物が含まれ、

前記負極活物質層には、カーボンもしくはリチウムと遷移金属との複合酸化物が含まれる請求項 1 ～請求項 7 のいずれか一項に記載のポリマー電池。

【請求項 9】 前記高分子電解質層は、全固体高分子を用いてなる請求項 1 ～請求項 8 のいずれか一項に記載のポリマー電池。

【請求項 10】 請求項 1 ～請求項 9 に記載のポリマー電池を複数個接続し

てなる組電池。

【請求項 11】 請求項 1～9 に記載のポリマー電池、または請求項 10 に記載の組電池を駆動用電源として搭載してなる車両。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、正極活物質層と負極活物質層とが高分子電解質層を挟んで構成されるポリマー電池、組電池および車両に関する。

【0002】

【従来技術】

正極活物質層と負極活物質層とが電解質層を挟んで構成される電池について、高出力化のためには、電解質層の厚さをできるだけ薄くして、イオン伝導の距離を短くし電解質層の内部抵抗を低減することが必要であることが解っている。特に、電解質に高分子電解質を用いたポリマー電池の場合、電解質が半固体または固体でありイオン伝導度が低いため、電解質層をより薄膜化する必要がある。

【0003】

しかし、電解質層の厚さを薄くする程、機械的強度が低くなり、電池の製作時に高分子電解質が破壊され、正極活物質層と負極活物質層とが接触して、内部短絡が生じる可能性が高くなる。

【0004】

ここで、短絡を防止すべく、高分子電解質に無機固体電解質を含有して高分子電解質の機械的強度を向上する技術が知られている（例えば、特許文献 1 参照）。

【0005】

しかしながら、無機固体電解質を含有することによって、高分子電解質の機械的強度を向上することができたものの、これにも限界があり、例えば、車両等の振動が強い装置に適用する場合には、依然短絡する可能性が高いという問題がある。

【0006】

**【特許文献 1】**

特開平 1 0 - 1 4 4 3 4 9 号公報（段落「0 0 0 9」、「0 0 1 0」  
、第 1 図）

**【0 0 0 7】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、高分子電解質の厚さを薄くしつつ機械的強度も高いポリマー電池、該ポリマー電池を組み合わせてなる組電池、および該ポリマー電池または組電池を搭載してなる車両を提供することである。

**【0 0 0 8】****【課題を解決するための手段】**

本発明の上記目的は、下記的手段によって達成される。

**【0 0 0 9】**

本発明のポリマー電池は、正極活物質層と負極活物質層とが高分子電解質層を挟んで構成されるポリマー電池において、前記高分子電解質層中に正極活物質層と負極活物質層とを一定の間隔に隔てる骨格材が含まれてなる。

**【0 0 1 0】****【発明の効果】**

本発明のポリマー電池によれば、高分子電解質層中に骨格材が含まれてなるので、骨格材自体の高い機械的強度のため、高分子電解質層を薄くしても全体的な強度を強く保ち、骨格材が正極活物質層と負極活物質層との間に挟まってこれらの接触を防止し短絡を防止することができる。

**【0 0 1 1】****【発明の実施の形態】**

以下、図面を参照して、本発明の実施の形態を説明する。なお、以下の図面では、説明の明確のために各構成要素を誇張して表現している。

**【0 0 1 2】****（第 1 の実施の形態）**

本発明の第一は、正極活物質層と負極活物質層とが高分子電解質層を挟んで構

成されるポリマー電池において、前記高分子電解質層中に正極活物質層と負極活物質層とを一定の間隔に隔てる骨格材が含まれてなるポリマー電池である。なお、本実施形態では、ポリマー電池がバイポーラリチウムイオン二次電池（以下、単にバイポーラ電池という）である場合について説明する。

#### 【0 0 1 3】

図 1 はバイポーラ電池の電極を示す図、図 2 は電極が電解質層を挟んで積層される様子を示す図である。

#### 【0 0 1 4】

図 1 に示すように、バイポーラ電池を構成するシート状のバイポーラ電極 1 0 は、一体化されている集電体 1 の一の面に正極活物質層 2 を配置し、他の面に負極活物質層 3 を配置した構造を有する。換言すれば、正極活物質層 2、集電体 1 および負極活物質層 3 が、この順序で積層した構造を有する。

#### 【0 0 1 5】

上記構造を有する電極 1 0 は、図 2 に示すように、全て積層順序が同一となるように配置され、高分子電解質層 4 を挟んで積層されている。正極活物質層 2 および負極活物質層 3 の間に高分子電解質層 4 を充填することによって、イオン伝導がスムーズになり、バイポーラ電池全体としての出力向上が図れる。

#### 【0 0 1 6】

高分子電解質層 4 は、固体層であるので、電解質の液漏れがなく、該溶解出しを防止するための構成も必要としないので、バイポーラ電池の構成を簡易にすることができる。

#### 【0 0 1 7】

なお、集電体 1 の間に挟まれる、負極活物質層 3、電解質層 4 および正極活物質層 2 を合わせた層を単電池層 2 0 という。

#### 【0 0 1 8】

本発明のバイポーラ電池では、上記高分子電解質層 4 に骨格材を含むことを特徴としている。該特徴については、次述の図 3 に示すバイポーラ電池の全体概略構成の説明の後に詳細に説明する。

#### 【0 0 1 9】



本発明のバイポーラ電池の全体構成について説明する。

#### 【0020】

図3は本発明のバイポーラ電池の構成を示す断面図である。

#### 【0021】

バイポーラ電極10および電解質層4を交互に積層してバイポーラ電池30に適用する場合、図3に示すように、バイポーラ電極10が積層の最外層に積層され、最外層のバイポーラ電極10の中でものちに正極として機能する端子となる集電体1aおよび負極として機能する端子となる集電体1bが最外部に配置される。したがって、正極として機能する集電体1aは、集電体1aより外部に負極活物質層3が形成されず、また、負極として機能する集電体1bは、集電体1bより外部に正極活物質層2が形成されない状態で積層される。

#### 【0022】

最外層のバイポーラ電極10に含まれる集電体1aおよび1bは、バイポーラ電池30外部に引き出されるように伸延し、それぞれ、正極端子および負極端子として機能している。一方で、集電体1aおよび1b以外のバイポーラ電極10および電解質層4などの電池要素は、集電体1aおよび1bに結合されるラミネートシート5aおよび5bによって減圧密閉されている。

#### 【0023】

ラミネートシート5aおよび5bは、一般には、熱融着性樹脂フィルム、金属箔、剛性を有する樹脂フィルムがこの順序で積層された高分子金属複合フィルムが用いられる。したがって、ラミネートシート5aおよび5bの金属箔が端子となる集電体1aまたは1bに直接接触すると短絡してしまうので、これらが非接触となるようにシール樹脂により結合されている。シール樹脂としては、エポキシ樹脂を用いることができる。

#### 【0024】

次に、本発明の特徴とする高分子電解質層4の構成について説明する。本発明の高分子電解質層4には、骨格材が含まれており、該骨格材に様々なバリエーションが考えられるので、以下、図4～図8を参照して骨格材を例示する。以下では、バリエーションごとに高分子電解質層および骨格材に異なる参照番号を付し

て説明する。

#### 【 0 0 2 5 】

(第 1 バリエーション)

図 4 は、本発明の高分子電解質層に含まれる骨格材の一例を示す図である。図 4 左側には高分子電解質層 4 0 の断面図を示し、図 4 右側には高分子電解質層 4 0 の平面図を示す。

#### 【 0 0 2 6 】

図 4 に示すように、第 1 バリエーションでは、高分子電解質層 4 0 は、高分子電解質 4 2 中に骨格材 4 5 を含んで構成されている。該骨格材 4 5 は、複数の線状部材が所定間隔を空けてほぼ並行に配置され構成されている。

#### 【 0 0 2 7 】

骨格材 4 5 に用いる材料としては、例えば、樹脂繊維、または表面を樹脂で被覆した金属の細線が挙げられる。そして、樹脂繊維としては、ポリプロピレン ( P P ) 、ポリエチレン ( P E ) 、ポリエチレンテレフタレート ( P E T ) 、ポリアミド系合成繊維 ( ナイロン ) 、ポリイミド、シリコンなどが挙げられる。しかし、骨格材 4 5 の材料は、これらに限定されるものではない。

#### 【 0 0 2 8 】

上記のような骨格材 4 5 が埋設された高分子電解質層 4 0 の作製手順は、例えば以下の通りである。

#### 【 0 0 2 9 】

まず、 P E T フィルム上に線径 2 0  $\mu$  m の P E T 繊維を複数配置し、ここにポリマーと支持塩および紫外線重合開始剤 ( ベンジルジメチルケタール ) とを混合したものを塗布する。そして、塗布された P E T フィルム上にさらに別の P E T フィルムを重ね、紫外線により重合させて、高分子電解質層 4 0 を形成する。このようにして、一部に骨格材 4 5 を含みつつ、他の大部分が高分子電解質 4 2 により構成されて良好にイオン伝導を行うことができる高分子電解質層 4 0 を形成することができる。

#### 【 0 0 3 0 】

(第 2 バリエーション)

図 5 は、本発明の高分子電解質層に含まれる骨格材の他の一例を示す図である。図 5 左側には高分子電解質層 5 0 の断面図を示し、図 5 右側には高分子電解質層 5 0 の平面図を示す。

#### 【 0 0 3 1 】

図 5 に示すように、第 2 バリエーションでは、高分子電解質層 5 0 は、高分子電解質 5 2 中に骨格材 5 5 を含んで構成されている。該骨格材 5 5 は、第 1 バリエーションで説明したような線状部材が格子状に配置された多孔性シートからなる。

#### 【 0 0 3 2 】

骨格材 5 5 に用いる材料は第 1 バリエーションと同様であり、例えば、樹脂繊維、または表面を樹脂で被覆した金属線などを用いることができる。

#### 【 0 0 3 3 】

骨格材 5 5 が埋設された高分子電解質層 5 0 の作製手順は、例えば以下の通りである。

#### 【 0 0 3 4 】

まず、P E T フィルム上に、表面を P P で被覆した 2 0 0 メッシュの S U S 網（多孔性シート）を配置し、そこにポリマーと支持塩、紫外線重合開始剤（ベンジルジメチルケタール）とを混合したものを塗布する。そして、塗布された P E T フィルム上にさらに別の P E T フィルムを重ね、紫外線により重合させて、高分子電解質層 5 0 を形成する。

#### 【 0 0 3 5 】

（第 3 バリエーション）

図 6 は、本発明の高分子電解質層に含まれる骨格材の他の一例を示す図である。図 6 左側には高分子電解質層 6 0 の断面図を示し、図 6 右側には高分子電解質層 6 0 の平面図を示す。

#### 【 0 0 3 6 】

図 6 に示すように、第 3 バリエーションでは、高分子電解質層 6 0 は、高分子電解質 6 2 中に骨格材 6 5 を含んで構成されている。該骨格材 6 5 は、単数または複数の線状の部材が織られずに絡ませられた多孔性シート（不織布）からなる

。

#### 【0037】

骨格材 65 に用いる材料は第 1 バリエーションと同様であり、例えば、樹脂繊維、または表面を樹脂で被覆した金属線などを用いることができる。この樹脂繊維、または表面を樹脂で被覆した金属線を織らずに絡ませることによって、骨格材 65 用の多孔性シートが形成される。

#### 【0038】

骨格材 65 が埋設された高分子電解質層 60 の作製手順は、例えば以下の通りである。

#### 【0039】

まず、PET フィルム上に、線径  $20\ \mu\text{m}$  の PP 繊維からなるスパンボンド不織布（多孔性シート）を配置し、そこにポリマーと支持塩、紫外線重合開始剤（ベンジルジメチルケタール）とを混合したものを塗布する。そして、塗布された PET フィルム上にさらに別の PET フィルムを重ね、紫外線により重合させて、高分子電解質層 60 を形成する。

#### 【0040】

（第 4 バリエーション）

図 7 は、本発明の高分子電解質層に含まれる骨格材の他の一例を示す図である。図 7 左側には高分子電解質層 70 の断面図を示し、図 7 右側には高分子電解質層 70 の平面図を示す。

#### 【0041】

図 7 に示すように、第 4 バリエーションでは、高分子電解質層 70 は、高分子電解質 72 中に骨格材 75 を含んで構成されている。該骨格材 75 は、複数の線状の薄片がランダムに配置され構成されている。

#### 【0042】

骨格材 75 の薄片に用いる材料としては、例えば、セラミックスが挙げられる。そして、セラミックス材料としては、アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$  などが挙げられる。しかし、骨格材 75 の材料は、これらに限定されるものではない。

## 【0043】

骨格材 75 が埋設された高分子電解質層 70 の作製手順は、例えば以下の通りである。

## 【0044】

まず、PET フィルム上に、ポリマーと支持塩、紫外線重合開始剤（ベンジルジメチルケタール）とを混合したものを塗布し、ここに直径  $20\ \mu\text{m}$  の針状のアルミナをランダムに配置する。アルミナが配置された PET フィルム上にさらに別の PET フィルムを重ね、紫外線により重合させて、高分子電解質層 70 を形成する。

## 【0045】

（第 5 バリエーション）

図 8 は、本発明の高分子電解質層に含まれる骨格材の他の一例を示す図である。図 8 左側には高分子電解質層 80 の断面図を示し、図 8 右側には高分子電解質層 80 の平面図を示す。

## 【0046】

図 8 に示すように、第 5 バリエーションでは、高分子電解質層 80 は、高分子電解質 82 中に骨格材 85 を含んで構成されている。該骨格材 85 は、複数の小球がランダムに配置され構成されている。

## 【0047】

骨格材 85 の小球に用いる材料としては、例えば、樹脂、表面を樹脂で被覆した金属の小球、セラミックスの小球が挙げられる。そして、樹脂繊維としては、PP、PE、PET、ポリアミド系合成繊維、ポリイミド、シリコンなどが挙げられ、セラミックス材料としては、アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$  などが挙げられる。しかし、骨格材 85 の材料は、これらに限定されるものではない。

## 【0048】

骨格材 85 が埋設された高分子電解質層 80 の作製手順は、例えば以下の通りである。

## 【0049】

まず、PETフィルム上に、ポリマーと支持塩、紫外線重合開始剤（ベンジルジメチルケタール）とを混合したものを塗布し、ここに直径  $20\ \mu\text{m}$  のポリマービーズをランダムに配置する。ポリマービーズが配置されたPETフィルム上にさらに別のPETフィルムを重ね、紫外線により重合させて、高分子電解質層 80 を形成する。

#### 【0050】

以上説明してきたように、本発明の高分子電解質層 40、50、60、70、80 は、それぞれ、様々なバリエーションの骨格材 45、55、65、75、85 を含んで形成されている。したがって、該高分子電解質層をバイポーラ電池に適用する際には、次のような効果を奏する。

#### 【0051】

(1) 骨格材により高分子電解質層自体の機械的強度も増強されるので、高分子電解質層をさらなる薄膜化を可能とし、これにより高分子電解質層のイオン伝導度を向上し、より効率のいいバイポーラ電池 30 を得ることができる。なお、イオン伝導度の向上という観点から、高分子電解質層の厚さは、 $50\ \mu\text{m}$  以下にすることが好ましい。

#### 【0052】

(2) 少なくとも表面が絶縁物質からなる骨格材が正極活物質層 2 および負極活物質層 3 を隔てるスペーサとして機能するので、正極活物質層 2 および負極活物質層 3 が互いに接触して短絡することを防止できる。

#### 【0053】

(3) 骨格材が十分隙間を空けて設けられているので、イオン伝導を妨げず、良好なイオン伝導が行われ、十分な電池反応を得ることができる。

#### 【0054】

(4) 骨格材が機械的強度の高い固体の高分子電解質層に提供されているので、液体の電解質層に必要的に提供されるセパレータよりも機械的強度が高くなくてもよい。結果として、イオン伝導度が高くなるように骨格材の占有密度を低くしても、高分子電解質層全体として短絡を防止するのに十分な機械的強度を得ることができる。

## 【0 0 5 5】

上記（１）、（３）の効果を得られるかどうかを、導入していない高分子電解質層と、骨格材を導入している高分子電解質層との抵抗を測ることにより実験した。

## 【0 0 5 6】

ここで、骨格材を導入していない高分子電解質層は、機械的強度の要請から薄膜化できないので、厚さを  $100\mu\text{m}$  のものを用意し、骨格材を導入している高分子電解質層は厚さ  $20\mu\text{m}$  のものを用意した。骨格材は、上記バリエーション 1 ～ 5 に対応する全てのものをそれぞれ用意した。

## 【0 0 5 7】

そして、各電解質層について、 $1\text{cm}^2$  のサンプルをそれぞれ切り出し、 $25^\circ\text{C}$  で交流インピーダンス法により抵抗値を測定した。

## 【0 0 5 8】

この結果、骨格材が導入されていない高分子電解質層の抵抗が  $642\Omega$  だった。これに対し、各バリエーションの骨格材が導入された高分子電解質層の抵抗は、次の通りだった。

## 【0 0 5 9】

第 1 バリエーションにしたがって、複数の線状の樹脂が所定間隔を空けてほぼ並行に配置され構成される骨格材が導入された高分子電解質層の抵抗は、 $135\Omega$  だった。

## 【0 0 6 0】

第 2 バリエーションにしたがって、表面を樹脂で被覆した金属線が格子状に配置された骨格材が導入された高分子電解質層の抵抗は、 $161\Omega$  だった。

## 【0 0 6 1】

第 3 バリエーションにしたがって、単数または複数の線状の部材が織られずに絡ませられた骨格材が導入された高分子電解質層の抵抗は、 $156\Omega$  だった。

## 【0 0 6 2】

第 4 バリエーションにしたがって、複数の線状の小片がランダムに配置され構成された骨格材が導入された高分子電解質層の抵抗は、 $130\Omega$  だった。

**【 0 0 6 3 】**

第 5 バリエーションにしたがって、複数の小球がランダムに配置され構成された骨格材が導入された高分子電解質層の抵抗は、1 2 9  $\Omega$  だった。

**【 0 0 6 4 】**

以上の結果から、骨格材を導入しない場合と導入した場合とを比較すると、どのバリエーションの骨格材を導入した場合でも抵抗値が減少し、イオン伝導度が高くなることがわかる。これにより、骨格材を導入することによる抵抗値の増幅よりも、電解質層の厚さを薄膜化することによる抵抗値の減少の方が大きいことが立証され、本発明の骨格材を導入した高分子電解質層がイオン伝導度および機械的強度の両者について優れていることがわかる。

**【 0 0 6 5 】**

次に上記（2）の効果を得られるかどうかを、骨格材が導入された高分子電解質層と導入されていない高分子電解質層とを適用したバイポーラ電池を実際に製造することにより実験した。

**【 0 0 6 6 】**

ここで、バイポーラ電池は、骨格材の導入の有無に関わらず高分子電解質層の厚さを 2 0  $\mu\text{m}$  にし、単電池層を 1 0 層積層して 5 個ずつ作製した。そして、完成後にバイポーラ電池に充電を行い、各単電池層の電圧を測定した。

**【 0 0 6 7 】**

この結果、骨格材が導入されていないバイポーラ電池では、5 個のバイポーラ電池の高分子電解質層のうち合計 6 つの単電池層で内部短絡による電圧降下が観測された。これに対し、骨格材が導入されたバイポーラ電池では、内部短絡による電圧降下が観測されなかった。

**【 0 0 6 8 】**

以上のように、本発明では、高分子電解質層に骨格材を含ませることによって、薄膜化した高分子電解質層の機械的強度を増強し、破損による短絡を防止できていることがわかる。

**【 0 0 6 9 】**

また、上記（4）の効果が得られるかどうかを、液体の電解質層を有するバイ



ポーラ電池と、高分子電解質層を有するバイポーラ電池とを比較することによって実験した。

#### 【0070】

液体の電解質層にセパレータとして不織布を導入した場合、該不織布の目付量は  $30 \sim 80 \text{ g/m}^2$  程度ないと、セパレータとして十分に機能せずに不織布の隙間から正極電解質層と負極電解質層とが接触して短絡した。これに対し、上記第3バリエーションのように不織布を骨格材として高分子電解質層に含ませた場合、不織布の目付量を  $10 \text{ g/m}^2$  程度と低くしても、短絡しなかった。これは、固体または半固体である高分子電解質自体に機械的強度があるため、不織布の目付量が低くても、不織布が圧縮されて隙間から正極電解質層と負極電解質層とが接触することがないからである。

#### 【0071】

この結果から、本発明の高分子電解質層では、イオン伝導度をより高くすべく、不織布の目付量を小さく、すなわち、骨格材の占有密度を低くしても、高分子電解質層全体として短絡を防止するのに十分な機械的強度を得ることができることがわかる。

#### 【0072】

目付量と同様に、上記第2バリエーションおよび第3バリエーションにおいて、骨格材となる格子の目の大きさや、不織布の隙間の大きさ、すなわち、多孔性シートの開口部の大きさが大きくても、高分子電解質層自体の強度により短絡することがない。実験的に、開口部の大きさに  $1 \text{ mm}^2$  以上のものを含んでいても短絡しないことがわかっている。 $1 \text{ mm}^2$  以上の開口部が許容されるので、これによってもイオン伝達度を高くすることができる。

#### 【0073】

以上、本発明のバイポーラ電池について説明した。続けて、本発明のバイポーラ電池における、集電体1、正極活物質層2、負極活物質層3、高分子電解質層4、およびラミネートシート5a、5bの材料等についても参考までに説明するが、これらには、公知の材料を用いればよく特に限定されるものではない。

#### 【0074】

### [集電体]

集電体は、その表面材質がアルミニウムである。表面材質がアルミニウムであると、形成される活物質層が高分子固体電解質を含む場合であっても、高い機械的強度を有する活物質層となる。集電体は表面材質がアルミニウムであれば、その構成については特に限定されない。集電体がアルミニウムそのものであってもよい。また、集電体の表面がアルミニウムで被覆されている形態であってもよい。つまり、アルミニウム以外の物質（銅、チタン、ニッケル、SUS、これらの合金など）の表面に、アルミニウムを被覆させた集電体であってもよい。場合によっては、2以上の板を張り合わせた集電体を用いてもよい。耐蝕性、作り易さ、経済性などの観点からは、アルミニウム箔単体を集電体として用いることが好ましい。集電体の厚さは特に限定されないが、通常は10～100  $\mu$ m程度である。

### 【0075】

端子として機能する集電体1a、1bについても、他の集電体と異なることはなく、上記材料により構成されている。

### 【0076】

#### [正極活物質層]

正極活物質層は、正極活物質、高分子固体電解質を含む。この他にも、イオン伝導性を高めるために支持塩（リチウム塩）、電子伝導性を高めるために導電助剤、スラリー粘度の調整溶媒としてNMP（N-メチル-2-ピロリドン）、重合開始材としてAIBN（アゾビスイソブチロニトリル）などが含まれ得る。

### 【0077】

正極活物質としては、溶液系のリチウムイオン電池でも使用される、リチウムと遷移金属との複合酸化物を使用できる。具体的には、 $\text{LiCoO}_2$ などの $\text{Li} \cdot \text{Co}$ 系複合酸化物、 $\text{LiNiO}_2$ などの $\text{Li} \cdot \text{Ni}$ 系複合酸化物、スピネル $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ などの $\text{Li} \cdot \text{Mn}$ 系複合酸化物、 $\text{LiFeO}_2$ などの $\text{Li} \cdot \text{Fe}$ 系複合酸化物などが挙げられる。この他、 $\text{LiFePO}_4$ などの遷移金属とリチウムのリン酸化合物や硫酸化合物； $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{MoO}_3$ などの遷移金属酸化物や硫化物； $\text{PbO}_2$ 、 $\text{AgO}$ 、 $\text{NiOOH}$ などが挙げられる。

。正極活物質層活物質としてリチウム一遷移金属複合酸化物を用いることにより、ポリマー電池の反応性、サイクル耐久性を向上させ、低コストにすることができる。

#### 【0078】

正極活物質の粒径は、バイポーラ電池の電極抵抗を低減するために、電解質が固体でない溶液タイプのリチウムイオン電池で一般に用いられる粒径よりも小さいものを使用するとよい。具体的には、正極活物質の平均粒径が $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ であるとよい。

#### 【0079】

高分子固体電解質は、イオン伝導性を有する高分子であれば、特に限定されるものではない。イオン伝導性を有する高分子としては、ポリエチレンオキシド (PEO)、ポリプロピレンオキシド (PPO)、これらの共重合体などが挙げられる。かようなポリアルキレンオキシド系高分子は、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ などのリチウム塩をよく溶解する。また、架橋構造を形成することによって、優れた機械的強度が発現する。本発明において高分子固体電解質は、正極活物質層または負極活物質層の少なくとも一方に含まれる。ただし、バイポーラ電池の電池特性をより向上させるためには、双方に含まれることが好適である。

#### 【0080】

支持塩としては、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、またはこれらの混合物などが使用できる。ただし、これらに限られるわけではない。

#### 【0081】

導電助剤としては、アセチレンブラック、カーボンブラック、グラファイト等が挙げられる。ただし、これらに限られるわけではない。

#### 【0082】

正極活物質層における、正極活物質、高分子固体電解質、リチウム塩、導電助剤の配合量は、電池の使用目的 (出力重視、エネルギー重視など)、イオン伝導性を考慮して決定すべきである。例えば、活物質層内における高分子固体電解質

の配合量が少なすぎると、活物質層内でのイオン伝導抵抗やイオン拡散抵抗が大きくなり、電池性能が低下してしまう。一方、活物質層内における高分子固体電解質の配合量が多すぎると、電池のエネルギー密度が低下してしまう。したがって、これらの要因を考慮して、目的に合致した高分子固体電解質量を決定する。

#### 【0 0 8 3】

ここで現状レベルの高分子固体電解質（イオン伝導度： $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{ S/cm}$ ）を用いて電池反応性を優先するバイポーラ電池を製造する場合について、具体的に考えてみる。かような特徴を有するバイポーラ電池を得るには、導電助剤を多めにしたり活物質のかさ密度を下げたりして、活物質粒子間の電子伝導抵抗を低めに保つ。同時に空隙部を増やし、該空隙部に高分子固体電解質を充填する。かような処理によって高分子固体電解質の割合を高めるとよい。

#### 【0 0 8 4】

正極活物質層の厚さは、特に限定するものではなく、配合量について述べたように、電池の使用目的（出力重視、エネルギー重視など）、イオン伝導性を考慮して決定すべきである。一般的な正極活物質層の厚さは  $5 \sim 500 \mu\text{m}$  程度である。

#### 【0 0 8 5】

##### [負極活物質層]

負極活物質層は、負極活物質、高分子固体電解質を含む。この他にも、イオン伝導性を高めるために支持塩（リチウム塩）、電子伝導性を高めるために導電助剤、スラリー粘度の調整溶媒として NMP（N-メチル-2-ピロリドン）、重合開始材として AIBN（アゾビスイソブチロニトリル）などが含まれ得る。負極活物質の種類以外は、基本的に「正極活物質」の項で記載した内容と同様であるため、ここでは説明を省略する。

#### 【0 0 8 6】

負極活物質としては、溶液系のリチウムイオン電池でも使用される負極活物質を用いることができる。ただし、本発明のバイポーラ電池は高分子固体電解質が用いられるため、高分子固体電解質での反応性を考慮すると、カーボンもしくはリチウムと金属酸化物もしくは金属との複合酸化物が好ましい。より好ましくは

、負極活物質はカーボンもしくはリチウムと遷移金属との複合酸化物である。さらに好ましくは、遷移金属はチタンである。つまり、負極活物質は、チタン酸化物またはチタンとリチウムとの複合酸化物であることがさらに好ましい。

#### 【0087】

負極活物質層活物質としてカーボンもしくはリチウムと遷移金属との複合酸化物を用いることにより、ポリマー電池の反応性、サイクル耐久性を向上させ、低コストにすることができる。

#### 【0088】

##### [高分子電解質層]

イオン伝導性を有する高分子から構成される固体または半固体の層であり、イオン伝導性を示すのであれば材料は限定されない。固体電解質なので、液漏れ防止のための特別な構成を設ける必要がなく、電池の構造を簡易なものとすることができる。

#### 【0089】

固体電解質には、ポリエチレンオキシド (PEO)、ポリプロピレンオキシド (PPO)、これらの共重合体のような公知の高分子固体電解質が挙げられる。高分子固体電解質層中には、イオン伝導性を確保するために支持塩 (リチウム塩) が含まれる。支持塩としては、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、またはこれらの混合物などが使用できる。ただし、これらに限られるわけではない。PEO、PPOのようなポリアルキレンオキシド系高分子は、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ などのリチウム塩をよく溶解しうる。また、架橋構造を形成することによって、優れた機械的強度が発現する。

#### 【0090】

高分子固体電解質は、高分子固体電解質層、正極活物質層、負極活物質層に含まれ得るが、同一の高分子固体電解質を使用してもよく、層によって異なる高分子固体電解質を用いてもよい。

#### 【0091】

##### [ラミネートシート]

ラミネートシートは電池の外装材として用いられる。一般には、熱融着性樹脂フィルム、金属箔、剛性を有する樹脂フィルムがこの順序で積層された高分子金属複合フィルムが用いられる。

#### 【0 0 9 2】

熱融着性樹脂としては、たとえばポリエチレン（P E）、アイオノマー、エチレンビニルアセテート（E V A）等を用いることができる。金属箔としては、たとえばA l 箔、N i 箔を用いることができる。剛性を有する樹脂としては、たとえばポリエチレンテレフタレート（P E T）、ナイロン等を用いることができる。具体的には、シール面側から外面に向けて積層したP E / A l 箔 / P E T の積層フィルム；P E / A l 箔 / ナイロンの積層フィルム；アイオノマー / N i 箔 / P E T の積層フィルム；E V A / A l 箔 / P E T の積層フィルム；アイオノマー / A l 箔 / P E T の積層フィルム等を用いることができる。熱融着性樹脂フィルムは、電池要素を内部に収納する際のシール層として作用する。金属箔や剛性を有する樹脂フィルムは、湿性、耐通気性、耐薬品性を外装材に付与する。ラミネートシートは、超音波融着等を用いて、容易かつ確実に接合させることができる。

#### 【0 0 9 3】

以上、本発明の第 1 実施形態について説明してきたが、本発明はこれに限定されない。例えば、上記第 1 実施形態では、本発明をバイポーラ電池に適用する場合について例示的に説明したが、これに限定されず、バイポーラ以外のポリマー電池にも適用することができる。

#### 【0 0 9 4】

（第 2 の実施の形態）

本発明の第二は、第 1 の実施の形態のバイポーラ電池を複数個接続してなる組電池である。

#### 【0 0 9 5】

図 9 は本発明の組電池 9 0 を示す図である。

#### 【0 0 9 6】

図 9 に示すように、第 1 実施形態において示したバイポーラ電池 3 0 を複数個

用意し、正極端子同士および負極端子同士を接続して並列接続することによって、長寿命の組電池 9 0 を得ることができる。

#### 【0 0 9 7】

このように、本発明の組電池 9 0 では、簡易な構成によりバイポーラ電池 3 0 同士を並列接続して組電池化することができる。

#### 【0 0 9 8】

また、複数のバイポーラ電池 3 0 により組電池 9 0 を形成するので、バイポーラ電池 3 0 の一つに不良品があった場合にも、不良品を取り換えるだけで、後の良品をそのまま使用でき、経済性に優れている。

#### 【0 0 9 9】

なお、図面ではバイポーラ電池 3 0 を並列接続する場合のみ示しているが、体ポーラ電池の負極端子と他のバイポーラ電池の正極端子とを連続して接続し、バイポーラ電池 3 0 同士を直列接続して組電池化することができる。直列接続することにより、高出力の、組電池を得ることができる。

#### 【0 1 0 0】

(第 3 の実施の形態)

本発明の第三は、第 1 実施形態のバイポーラ電池、または第 2 実施形態の組電池を駆動用電源として搭載してなる車両である。

#### 【0 1 0 1】

図 1 0 は、本発明のバイポーラ電池または組電池を搭載した車両 1 0 0 を示す図である。

#### 【0 1 0 2】

本発明のバイポーラ電池 3 0 および組電池 9 0 は、上述のように各種特性を有し、特に、コンパクトな電池である。このため、エネルギー密度および出力密度に関して、とりわけ厳しい要求がなされる車両用電源として好適である。また、電解質 4 に高分子固体電解質を用いた場合にはイオン伝導度がゲル電解質よりも低いという欠点があるが、車両 1 0 0 に用いる場合にはバイポーラ電池の周囲環境をある程度の高温下に保持することができる。この観点からも、本発明のバイポーラ電池は車両 1 0 0 に用いることが好適であるといえる。

**【図面の簡単な説明】**

【図 1】 バイポーラ電池の電極を示す図である。

【図 2】 電極が電解質層を挟んで積層される様子を示す図である。

【図 3】 本発明のバイポーラ電池の構成を示す断面図である。

【図 4】 本発明の高分子電解質層に含まれる骨格材の一例を示す図である。

。

【図 5】 本発明の高分子電解質層に含まれる骨格材の他の一例を示す図である。

【図 6】 本発明の高分子電解質層に含まれる骨格材の他の一例を示す図である。

【図 7】 本発明の高分子電解質層に含まれる骨格材の他の一例を示す図である。

【図 8】 本発明の高分子電解質層に含まれる骨格材の他の一例を示す図である。

【図 9】 本発明の組電池を示す図である。

【図 1 0】 本発明のバイポーラ電池または組電池を搭載した車両を示す図である。

**【符号の説明】**

- 1、1 a、1 b…集電体、
- 2…正極活物質層、
- 3…負極活物質層、
- 4、4 0、5 0、6 0、7 0、8 0…高分子電解質層、
- 5 a、5 b…ラミネートシート、
- 1 0…バイポーラ電極、
- 2 0…単電池層、
- 3 0…バイポーラ電池、
- 4 2、5 2、6 2、7 2、8 2…高分子電解質、
- 4 5、5 5、6 5、7 5、8 5…該骨格材、
- 9 0…組電池、



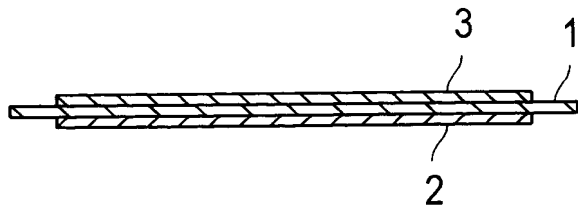
1 0 0 …車両。

【書類名】

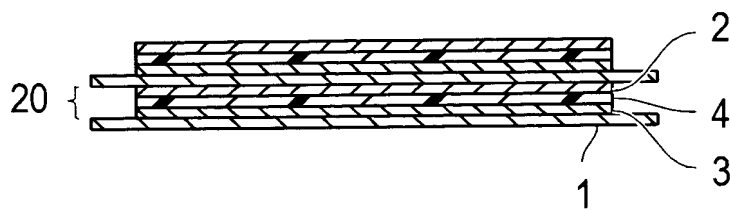
図面

【図 1】

10

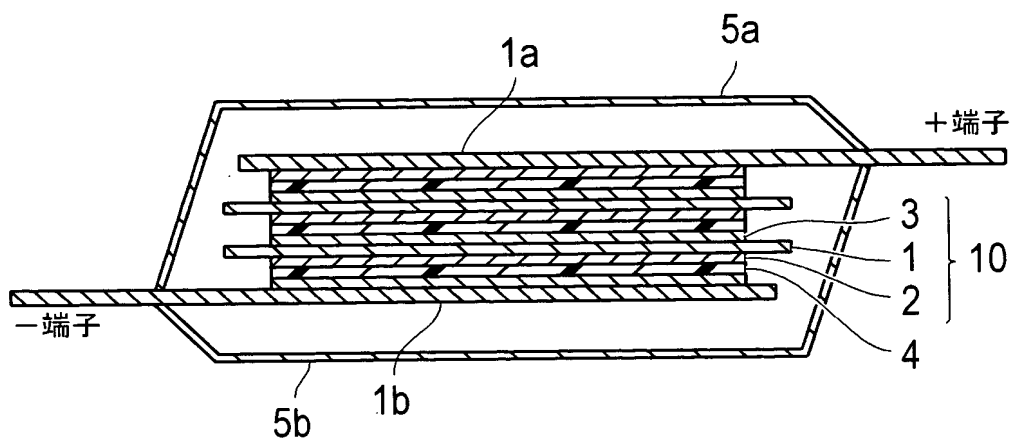


【図 2】

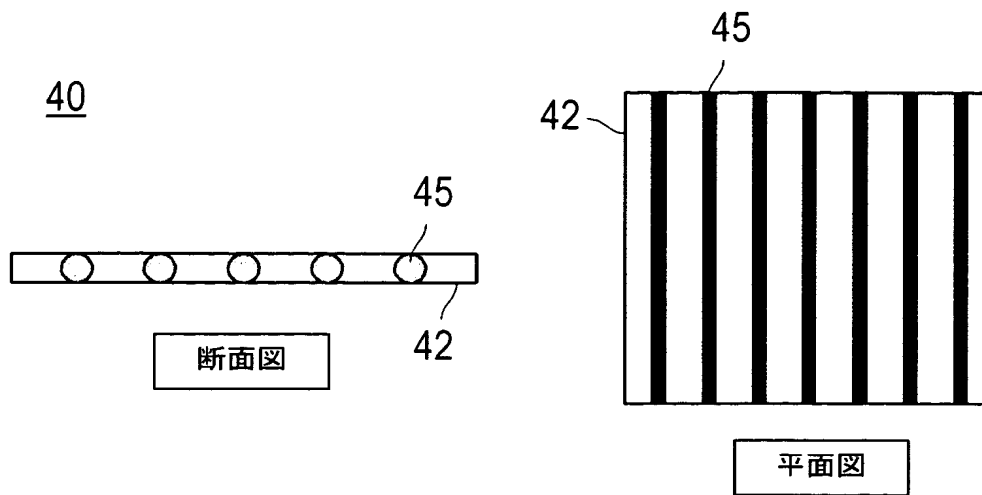


【図 3】

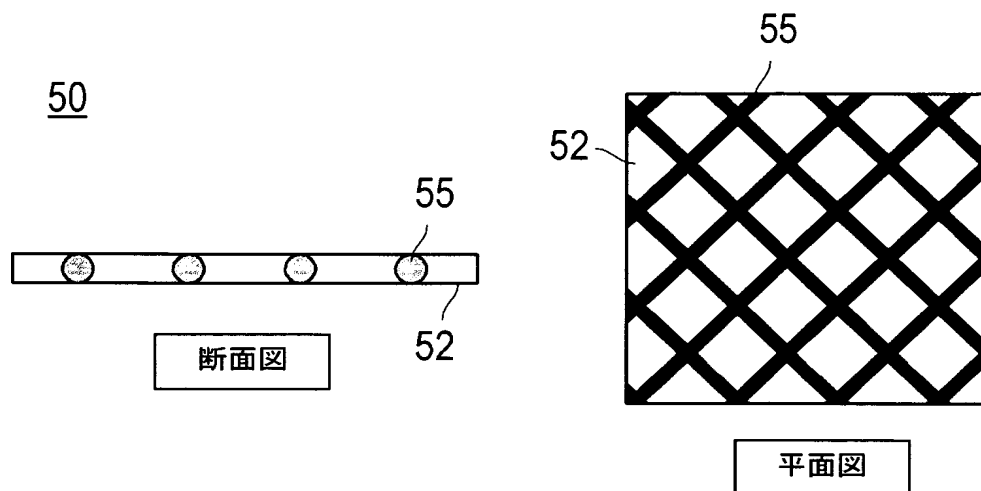
30



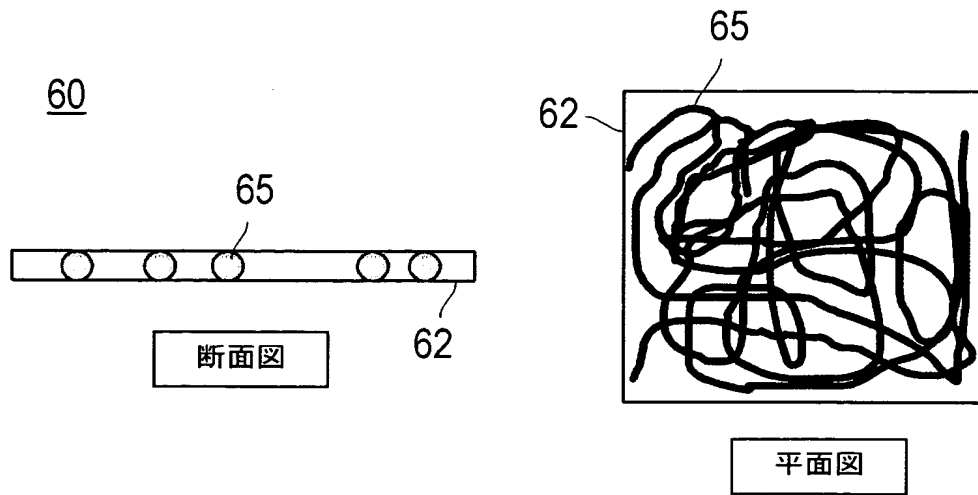
【図 4】



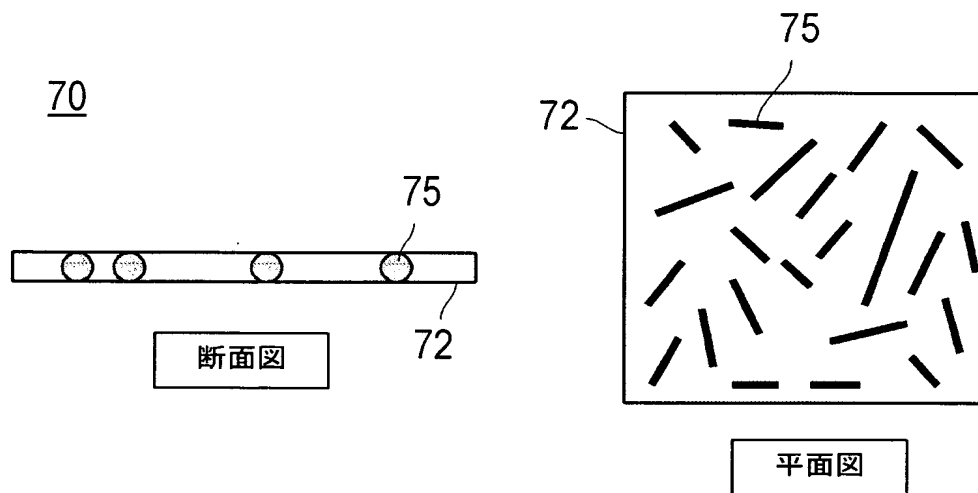
【図 5】



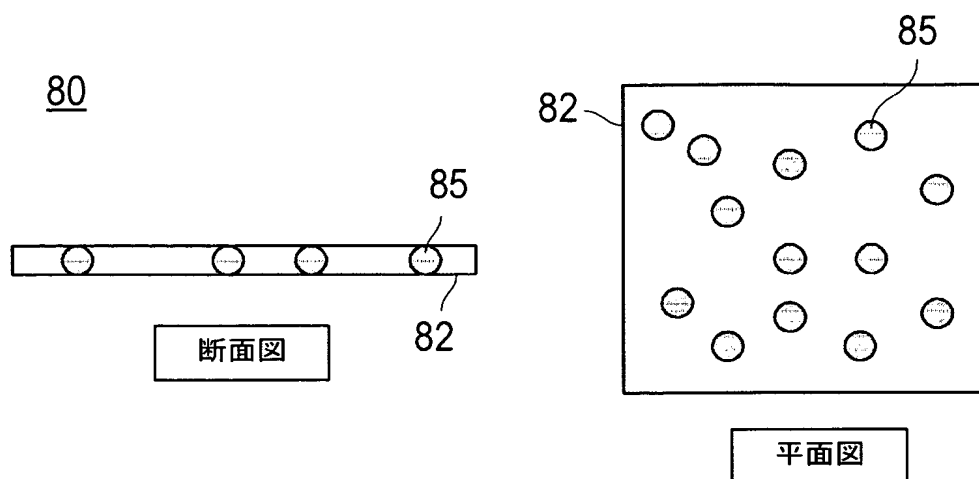
【図 6】



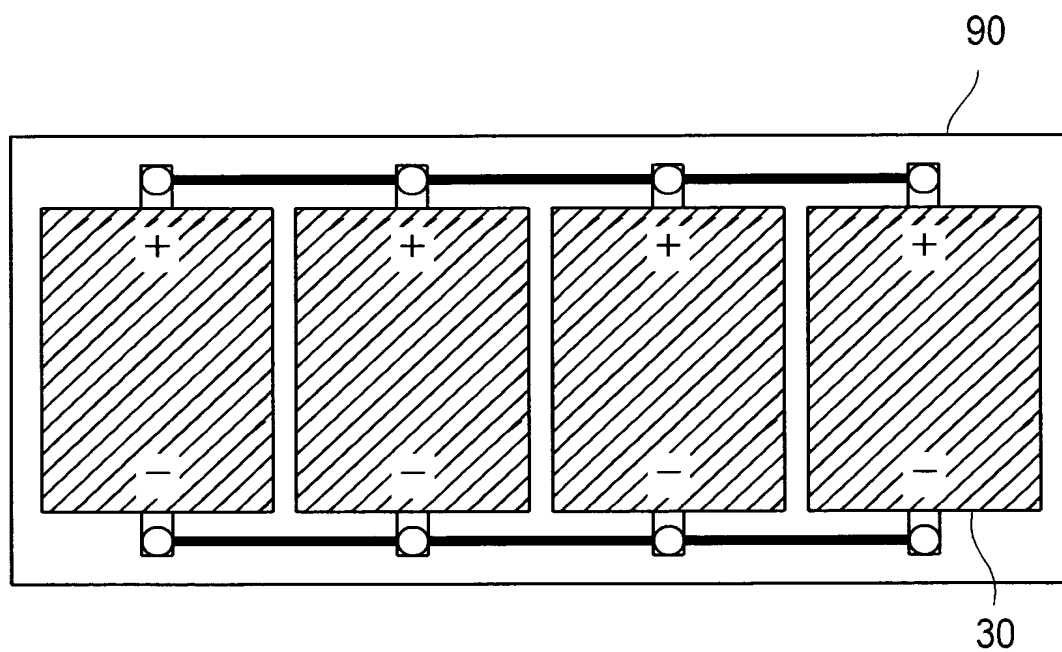
【図 7】



【図 8】

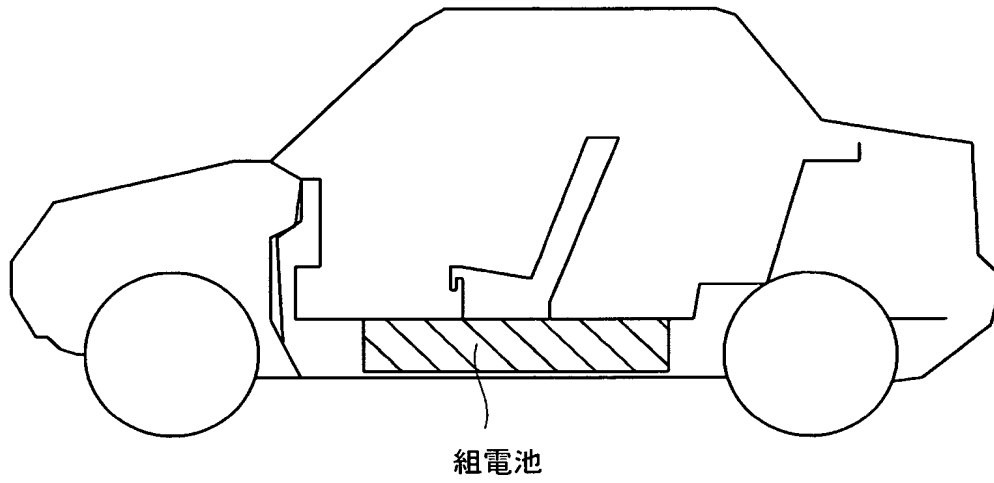


【図 9】



【図 10】

100



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高分子電解質の厚さを薄くしつつ機械的強度も高いポリマー電池を提供する。

【解決手段】 本発明のポリマー電池は、正極活物質層と負極活物質層とが高分子電解質層を挟んで構成されるポリマー電池において、高分子電解質層 4 0 中に正極活物質層と負極活物質層とを一定の間隔に隔てる骨格材 4 5 が含まれてなる。

【選択図】 図 4

特願 2 0 0 2 - 3 1 6 0 3 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 3 9 9 7 ]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 1 日

[ 変更理由 ]

新規登録

住 所

神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地

氏 名

日産自動車株式会社